

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

ION CONDUCTOR DEVICE

Patent Number: JP63271807
Publication date: 1988-11-09
Inventor(s): KANAZAWA TAKAFUMI; others: 02
Applicant(s): CHICHIBU CEMENT CO LTD
Requested Patent: JP63271807
Application Number: JP19870104595 19870430
Priority Number(s):
IPC Classification: H01B1/08 ; G01N27/58 ; H01C7/00
EC Classification:
Equivalents: JP1804138C, JP5015004B

Abstract

PURPOSE: To improve the conductivity of a conductor and stabilize the characteristic by providing an electrode formed with a noble metal material on a Y- substitution solid solution Ca apatite hydroxide composition material with the specific composition.

CONSTITUTION: An electrode made of a noble metal material constituted of Pt, Pd, Au, Ag, etc., for example, is provided on a Y-substitution solid solution Ca apatite hydroxide expressed by the formula to form an ion conductor. If (x) is 0.2-1.5 in the formula, large conductivity is obtained. This characteristic is stable, thus this conductor can be utilized for sensors such as a steam sensor or an oxygen sensor or a fuel cell.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-271807

⑬ Int. Cl. 4	識別記号	厅内整理番号	⑭ 公開 昭和63年(1988)11月9日
H 01 B 1/08		8222-5E	
G 01 N 27/58		A-7363-2G	
H 01 C 7/00		X-8525-5E	
// C 01 B 25/45		Z-7508-4G	
H 01 M 8/10		7623-5H	審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 イオン導電体装置

⑯ 特願 昭62-104595

⑰ 出願 昭62(1987)4月30日

⑱ 発明者 金澤 孝文 東京都世田谷区桜1-62-12

⑲ 発明者 山下 仁大 神奈川県川崎市宮前区有馬591の4の205

⑳ 発明者 秋葉 徳二 埼玉県熊谷市大字三ヶ尻5310番地 秩父セメント株式会社
開発本部内

㉑ 出願人 秩父セメント株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目4番6号 日本工業俱楽部内

㉒ 代理人 弁理士 宇高 克己

明 細 目

1. 発明の名称

イオン導電体装置

2. 特許請求の範囲

$Y_x Ca_{1-x} (PO_4)_3 (OH)_2 \cdot x H_2 O$ (但し、 $0.2 \leq x < 1.5$)
で表わされるイットリウム置換固溶カルシウム水酸アバタイト組成物に貴金属材料よりなる電極を設けたことを特徴とするイオン導電体装置。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、例えば水蒸気センサあるいは酸素センサ等のセンサ、その他燃料電池等に用いられるイオン導電体装置に関するものである。

【先行技術とその問題点】

$H_2 UO_4 \cdot PO_4 \cdot 4H_2 O$ 、 $H_2 UO_4 \cdot (OH)_2 \cdot 4H_2 O$ 、
 $H_2 PO_4 \cdot 12H_2 O$ 、 $12H_2 O$ 、 $H_2 PO_4 \cdot 12H_2 O$ 、 $29H_2 O$ 、
 $Sb_2 O_3 \cdot 4H_2 O$ 、 $2H_2 O$ 、 $OCf_2 O_4$ 、 $H_2 O \cdot 11Al_2 O_3$ 、
 $H_2 O \cdot 5 \cdot 33Al_2 O_3$ 等のイオン(プロトン)導電体材料は、例えば水蒸気燃料電池、高温水蒸気の電気分解あるいは水蒸気センサ等の分野において用いられ

る機能性材料として注目を浴びている。

このようなイオン導電体材料に要求される特性は、

①導電率ができるだけ高いこと、

②使用環境によって影響されにくく、安定していること、

等が挙げられている。

そして、このような特性を満たす為に、近年、各方面からイオン導電体材料の研究が盛んに行なわれておき、かなりの成果もみられているが、満足できるものでもない。

本発明者においても、イオン導電体材料についての研究を鋭意押し進め、温度センサの材料として提案されているカルシウム水酸アバタイト($Ca_{1-x} (PO_4)_3 (OH)_2 \cdot x H_2 O$)にイオン導電性のあることを見出した。

しかし、このカルシウム水酸アバタイトで充分満足できたかと言うと、そうではないことから、更なる研究を続行しているうちに、このカルシウム水酸アバタイトの Ca の一部を Y に置換固溶させ

た $Y_x Ca_{1-x} (PO_4)_2 \cdot xO$ で表わされるイットリウム置換固溶カルシウム水酸アバタイト組成物は、そのイオン導電性が優れていることを見出したのである(無機協会誌 94(8)1986, 837)。

しかしながら、このイットリウム置換固溶カルシウム水酸アバタイトの導電率は最高値を示す場合でも約 $5 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ 程度にすぎず、イットリウムが置換固溶されていないカルシウム水酸アバタイトに比べて一桁程度の向上しか得られないものであった。

【発明の開示】

本発明者は、この $Y_x Ca_{1-x} (PO_4)_2 \cdot xO$ (但し、 $0.2 \leq x < 1.5$) で表されるイットリウム置換固溶カルシウム水酸アバタイトの導電性についてさらに研究を押し進めているうちに、前述のような無機協会誌で発表した場合の導電性よりはるかに優れた特長を示すイオン導電体装置を得た。

本発明者は、前記の発表によるイオン導電体装置の場合には何故導電性の向上が小さかったのかの研究を鋭意進めていくうちに、イットリウム置

換固溶カルシウム水酸アバタイトの製造条件及び組成を全く同じにしても、このイットリウム置換固溶カルシウム水酸アバタイト組成物よりなる焼結体に設けた電極材料によって、その得られる導電率が大幅に異なっててしまうことを見出し、本発明を完成するに至ったのである。

すなわち、本発明は、 $Y_x Ca_{1-x} (PO_4)_2 \cdot xO$ (但し $0.2 \leq x < 1.5$) で表されるイットリウム置換固溶カルシウム水酸アバタイト組成物に、例えば Pt、Pd、Au、Ag 等から構成される貴金属材料よりなる電極を設けたイオン導電体装置を提供するものである。

尚、 $Y_x Ca_{1-x} (PO_4)_2 \cdot xO$ で表される式中、 x は $0.2 \sim 1.5$ のものであれば導電性は大きなものとなるが、さらに好ましくは x が約 $0.5 \sim 1$ の範囲内のものであることが最もしく、最も好ましくは x が約 0.7 程度の場合であった。

【実施例】

出発原料として $Ca(NO_3)_2$ 、 $Y(NO_3)_3$ 及び $(NH_4)_2HPO_4$ を用い、そして無機協会誌 94(8)1986,

837に記載されたような方法により合成を行なう。このようにして得られた

$Y_x Ca_{1-x} (PO_4)_2 \cdot xO$ で表されるイットリウム置換固溶カルシウム水酸アバタイト組成物の粉末を、大気雰囲気下で約 $800^{\circ}C$ の条件で約 1 時間仮焼する。

次に、この仮焼後の粉末をペレット状に形成し、水蒸気流中約 $1250^{\circ}C$ で 1 時間焼成し、イットリウム置換固溶カルシウム水酸アバタイト組成物からなる焼結体を得た。

そして、この焼結体の両面に Pt 電極を焼き付けて電極を構成し、 $800^{\circ}C$ の大気中条件下で導電性を調べたので、その結果を第 1 図のグラフに示す。

又、比較のため電極材料として Pt の代りに酸化ルテニウムを用いて同様に行なったので、この結果も併せて比較例として第 1 図に示す。

尚、この電導度は、交流 2 端子法で $5 \sim 13 Hz$ の複素インピーダンスを測定し、Cole-Cole アロットの半円と実軸との交点から求めたものである。

これによれば、 Ca^{2+} に対して Y^{3+} を一部置換す

ることによって、すなわち Ca^{2+} に対して Y^{3+} を約 0.2 以上で 1.0 未満の割合で置換すると、電導度が大幅に向上していることを理解できる。

特に、 x が $0.5 \sim 1$ の $Y_x Ca_{1-x} (PO_4)_2 \cdot xO$ は電導度がより一層高く、特に x が約 0.7 程度で電導度は最も高くなっている。

尚、このような導電性の向上は次のようないくつかの理由に基づくものと思われる。

すなわち、KBr 法によって IR スペクトルを測定し、 Y^{3+} で Ca^{2+} を置換したことが組成物に及ぼす影響を調べると、この IR スペクトルの結果からは、 $x \geq 1.0$ の領域では、 Y^{3+} といったカチオンを固溶させたことによって、安定なオキシアバタイトが生成していることが窺え、従って電導度の向上が得られなかったものと思われる。

又、 x が 0.2 未満の小さな値の場合には、 x の増加と共に、OH サイトに欠陥と O^{2-} が次第に導入され、OH⁻ の一部が O^{2-} で置き換えることから、電導度の向上が認められるものの、 x の値が小さい場合にはこの向上程度が小さく、 x が約 0.2 程度

から電導度が目に見える形で向上し始めている。

そして、Xの増加と共にこの割合が次第に高まり、この結果電導度も大巾に向上するものの、Xが1に近くと、前述の理由によって電導度が減少し始め、Xが約0.7程度で最大の電導度を示しているのである。

又、粉末X線回折によれば、Yの固溶限界はXが約1.5であり、又、格子定数は $a = 9.38 \sim 9.42 \text{ \AA}$ 、 $c = 6.85 \sim 6.87 \text{ \AA}$ である。

又、上記実施例では、電極材料としてPtの場合しか挙げなかつたが、その他の貴金属材料、例えばPd、Au、Ag等でも同様な結果が得られた。

【効果】

本発明に係るイオン導電体装置は、 $Y_x Ca_{1-x} (PO_4)_2 (OH)_2 - x 0x$ (但し、 $0.2 \leq x \leq 1.5$) で表わされるイットリウム置換固溶カルシウム水酸アバタイト組成物に貴金属材料よりなる電極を設けたので、導電性が大きく向上し、しかもこの特性は安定したものであり、従って水蒸気センサあるいは酸素センサ等のセンサ若しくは燃料電池に

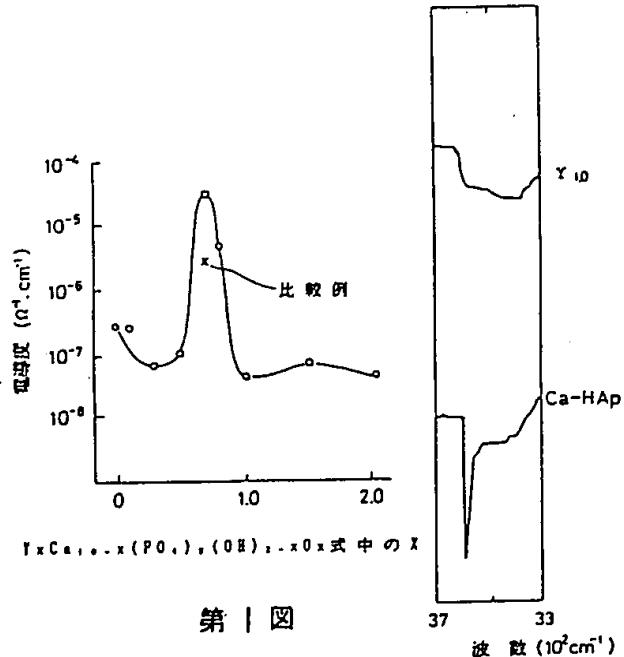
利用できるようになる特長を有する。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係るイオン導電体装置の電導度を示すグラフ、第2図はIR伸縮振動を示すIRスペクトルである。

特許出願人 秋父セメント株式会社

代理人 宇高克



第1図

第2図